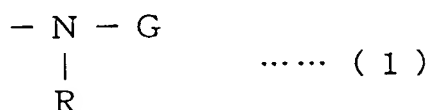
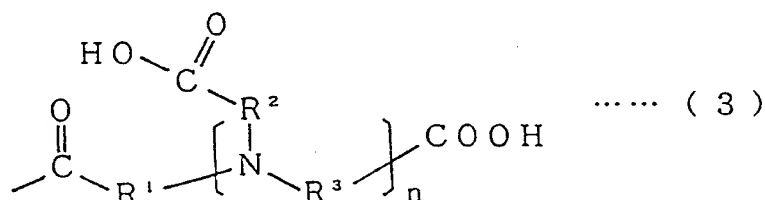


(51) 国際特許分類6 B01D 39/14		A1	(11) 国際公開番号 WO99/56850
		(43) 国際公開日 1999年11月11日(11.11.99)	
(21) 国際出願番号 PCT/JP99/02052 (22) 国際出願日 1999年4月16日(16.04.99) (30) 優先権データ 特願平10/121195 1998年4月30日(30.04.98) JP 特願平10/144875 1998年5月26日(26.05.98) JP 特願平10/195663 1998年7月10日(10.07.98) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) キレスト株式会社(CHELEST CORPORATION)[JP/JP] 〒545-0051 大阪府大阪市阿倍野区旭町1丁目2番7-1102号 Osaka, (JP) 中部キレスト株式会社 (CHUBU CHELEST CO., LTD.)(JP/JP) 〒545-0051 大阪府大阪市阿倍野区旭町1丁目2番7-1102号 Osaka, (JP)		(72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ) 南部信義(NAMBU, Nobuyoshi)[JP/JP] 伊藤 治(ITO, Osamu)[JP/JP] 土井貴雄(DOI, Takao)[JP/JP] 〒510-0886 三重県四日市市日永東3丁目3-3 中部キレスト株式会社 四日市工場内 Mie, (JP) 三原允武(MIHARA, Nobutake)[JP/JP] 〒262-0044 千葉県千葉市花見川区長作町1682-551 Chiba, (JP) (74) 代理人 弁理士 小谷悦司, 外(KOTANI, Etsuji et al.) 〒550-0004 大阪府大阪市西区靱本町2丁目3番2号 住生なにわ筋本町ビル Osaka, (JP) (81) 指定国 CN, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE) 添付公開書類 国際調査報告書	
(54) Title: CHELATE-FORMING FILTER, PROCESS FOR PRODUCING THE SAME, AND METHOD OF PURIFYING LIQUID WITH THE FILTER (54)発明の名称 キレート形成性フィルター及びその製法、並びに該フィルターを用いた液体の清浄化法			
<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;"> $\begin{array}{c} - N - G \\ \\ R \end{array} \quad (1)$ </div> <div style="text-align: center;"> $\begin{array}{c} HO - C(=O) - R^2 \\ \\ - C(=O) - R^1 - [N(R^3)]_n - COOH \end{array} \quad (3)$ </div> </div>			
(57) Abstract A chelate-forming filter which comprises a filter medium made of natural, regenerated, or synthetic fibers wherein the fiber molecules have, incorporated therein, chelate-forming functional groups represented by general formula (1) [wherein G represents a residue of a chain sugar alcohol or of a polyhydric alcohol; and R represents hydrogen, (lower) alkyl, or -G (wherein G has the same meaning as the above G, and the two G's may be the same or different)] or (3) (wherein R ¹ , R ² , and R ³ each represents lower alkylene; and n is an integer of 1 to 4).			

天然繊維、再生繊維もしくは合成繊維からなるフィルター素材の該繊維分子中に、下記一般式 (1) または (3) で示されるキレート形成性官能基を導入し、金属や類金属もしくはそれらの化合物に対するキレート捕捉 (除去) 能と、不溶性夾雑物除去能を兼ね備えたキレート形成性フィルターとその製法、および該フィルターを用いた液体の清浄化法を開示する。



[式中、G は鎖状の糖アルコール残基または多価アルコール残基、R は水素原子、(低級) アルキル基または -G (G は上記と同じ意味を表わし、上記 G と同一もしくは異なる基であってもよい) を表わす]



(式中、 R^1 , R^2 , R^3 は低級アルキレン基、 n は 1 ~ 4 の整数を表わす)。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE アラブ首長国連邦
AL アルバニア
AM アルメニア
AT オーストリア
AU オーストラリア
AZ アゼルバイジャン
BA ボスニア・ヘルツェゴビナ
BB バルバドス
BE ベルギー
BF ブルキナ・ファソ
BG ブルガリア
BJ ベナン
BR ブラジル
BY ベラルーシ
CA カナダ
CF 中央アフリカ
CG コンゴ
CH スイス
CI コートジボアール
CM カメルーン
CN 中国
CR コスタ・リカ
CU キューバ
CY キプロス
CZ チェッコ
DE ドイツ
DK デンマーク

DM ドミニカ
EE エストニア
ES スペイン
FI フィンランド
FR フランス
GA ガボン
GB 英国
GD グレナダ
GE グルジア
GH ガーナ
GM ガンビア
GN ギニア
GW ギニア・ビサウ
GR ギリシャ
HR クロアチア
HU ハンガリー
ID インドネシア
IE アイルランド
IL イスラエル
IN インド
IS アイスランド
IT イタリア
JP 日本
KE ケニア
KG キルギスタン
KP 北朝鮮
KR 韓国

KZ カザフスタン
LC セントルシア
LI セリテンシュタイン
LK スリ・ランカ
LR リベリア
LS レソト
LT リトアニア
LU ルクセンブルグ
LV ラトヴィア
MA モロッコ
MC モナコ
MD モルドヴァ
MG マダガスカル
MK マケドニア旧ユーゴスラヴィア
共和国
ML マリ
MN モンゴル
MR モーリタニア
MW マラウイ
MX メキシコ
NE ニジェール
NL オランダ
NO ノールウェー
NZ ニュージーランド
PL ポーランド
PT ポルトガル
RO ルーマニア

RU ロシア
SD スーダン
SE スウェーデン
SG シンガポール
SI スロヴェニア
SK スロヴァキア
SL シェラ・レオネ
SN セネガル
SZ スワジランド
TD チャード
TG トーゴ
TJ タジキスタン
TZ タンザニア
TM トルクメニスタン
TR トルコ
TT トリニダード・トバゴ
UG ウクライナ
UA ウガンダ
US 米国
UZ ウズベキスタン
VN ヴィエトナム
YU ユーゴスラビア
ZA 南アフリカ共和国
ZW ジンバブエ

明 細 書

キレート形成性フィルター及びその製法、並びに
該フィルターを用いた液体の清浄化法

技術分野

本発明は、非処理液中の金属イオンや類金属イオンと不溶性夾雑物を効率よく除去して清浄化することのできるキレート形成性フィルターとその製法、ならびに該キレート形成性フィルターを用いた液体の清浄化法に関するものであり、本発明によれば、被処理液中の除去対象となるイオンの種類に応じて、フィルターを構成する繊維に導入するキレート形成性官能基の種類を選定することにより、様々のキレート形成性イオンを効率良く除去（または捕捉）すると共に、不溶性夾雑物を効率よく除去することができる。

従って、このフィルターは、例えば

①水性液や油性液中に含まれる銅、亜鉛、ニッケル、コバルト等の重金属イオンおよび不溶性夾雑物の除去（または捕捉）、

②水性液や油性液中に含まれるホウ素、ゲルマニウム、ヒ素、アンチモン、セレン等の類金属および不溶性夾雑物の除去（または捕捉）、

等を目的として、具体的には産業排水、飲料水、食品加工用水などの他、食用油や食品加工用油などの浄化に有効に活用できる。

背景技術

産業排水には様々の有害重金属イオンが含まれていることがあり、環境汚染防止の観点からそれら重金属イオンは、排水処理によって十分に除去することが必要とされる。また河川や地下水中に含まれる重金属成分も人体に悪影響を及ぼすので、これらを飲料水や食品加工用水などとして利用するに当たっては十分に配慮しなければならない。更に、食用油や食品加工油などを製造する際に水素化触媒等として混入してくる可能性のある金属についても、保存安定性および人体に悪影響を及ぼすため可及的に除去する必要がある。

また類金属の1種であるホウ素やホウ素化合物は自然界に広く分布しており、人体にとって必須の元素であるが、反面、摂取量が多くなり過ぎると逆に悪影響を及ぼすことも確認されている。そして、河川や地下水中に含まれるホウ素成分による人為的汚染と思われる事例が報告されるにおよび、水を再利用する際の悪影響が懸念される。またホウ素以外にも、例えばヒ素やヒ素化合物は人体に有害であり、その混入が懸念される飲料用水等から可及的に除去しなければならない。

また、用水や食品加工用水、食用油や食品加工油などとして利用する際には、上記の様な金属成分や類金属成分の他に不溶性夾雑物の除去も必要となる。

本発明は上記の様な状況の下で、これら金属イオンや類金属イオンおよびそれらの化合物を、水あるいは食用油等の被処理液から効率よく捕捉・除去すると共に、或いは更に、該被処理液中に含まれる不溶性夾雑物も同時に効率よく除去し清浄化することのできるフィルターを提供し、更には、該フ

フィルターを用いて水や油などの被処理液を清浄化することのできる技術の開発を期してかねてより研究を進めている。

従来から、用排水等の中に含まれる有害金属イオンの除去あるいは有益金属イオンの捕捉にはイオン交換樹脂が広く利用されているが、低濃度の金属イオンを選択的に吸着し分離する効果は必ずしも満足し得るものとは言えない。

また、金属イオンとの間でキレートを形成してこれらを選択的に捕捉する性質をもったキレート樹脂は、金属イオン、特に重金属イオンに対して優れた選択捕捉性を有しているので、水処理分野での重金属の除去や捕捉などに利用されている。しかしながら、キレート樹脂の大半は単純にイミノジ酢酸などのキレート形成性官能基を導入したものであって、必ずしも満足のいくキレート形成能を示すものとはいえない。

また通常のイオン交換樹脂やキレート形成性樹脂は、ジビニルベンゼン等の架橋剤によって剛直な三次元構造が与えられたビーズ状であり、樹脂内部への金属イオンや再生剤の拡散速度が遅いため、処理効率にも問題がある。更に、再生せずに使い捨てにするタイプのものでは、焼却処分が困難であるため、使用済み樹脂を如何に減容するかも大きな問題となってくる。

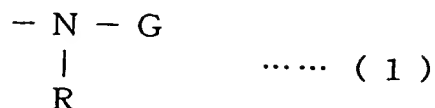
こうしたビーズ状キレート形成樹脂の問題点を解消するものとして、繊維状あるいはシート状のキレート材が提案されている（特開平 7-10925 号）。この繊維状あるいはシート状のキレート材は、比表面積が大きく、金属イオンの吸・脱着点となるキレート形成性官能基が表面に存在するため、吸・脱着効率が高められ、更には焼却処分等も容易に行なえるなど、多くの利点を有している。しかしながら、該繊維

維状あるいはシート状のキレート材は、その製造法が煩雑であり、また電離性放射線を用いた方法を採用しなければならないため、設備面、安全性、製造コスト等の点で多くの問題が指摘される。

更に従来のキレート樹脂あるいは繊維状やシート状のキレート材では、前述の如くある程度の金属イオン捕捉能を発揮するが、被処理液中に少なからず混入している不溶性夾雑物に対する除去までは期待されておらず、そのため、それら不溶性夾雑物を除去して被処理液を十分に清浄化するには、キレート樹脂等による金属イオン除去の前あるいは後で被処理液中の不溶性夾雑物を除去しなければならず、確実な清浄化効果を得るには少なくとも2工程の処理が必要となる。

こうした状況の下で本発明者らは、金属イオンや類金属イオン、或いはそれらの化合物に対して優れた捕捉性能を有している他、焼却処理などが容易でしかも簡単かつ安全な方法で安価に製造し得る様なキレート形成性繊維の開発を期して、かねてより研究を進めており、かかる研究成果の一環として、綿等の植物性繊維あるいは絹等の動物性繊維の如く、水酸基やアミノ基などの反応性官能基を分子中に有する繊維に、下記一般式(2)で示されるキレート形成能を有するアミン化合物(好ましくはD-グルカミン、N-メチル-D-グルカミンおよびジヒドロキシプロピルアミンなど)、あるいは下記一般式(4)で示されるポリカルボン酸の酸無水物(好ましくはニトリロ三酢酸無水物、エチレンジアミン四酢酸二無水物、ジエチレントリアミン五酢酸二無水物など)を反応させ、繊維に下記一般式(1)で示されるキレート形成性官能基もしくは下記一般式(3)で示されるキレート形成性官能基が導

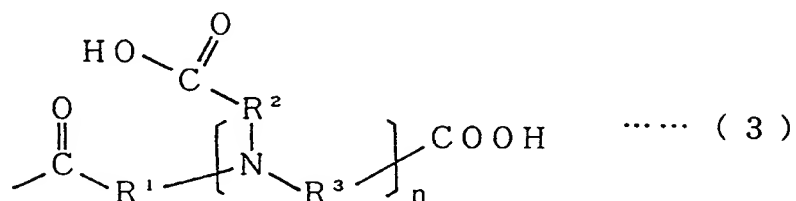
入されたキレート形成性繊維を開発し、先に特許出願を済ませた。



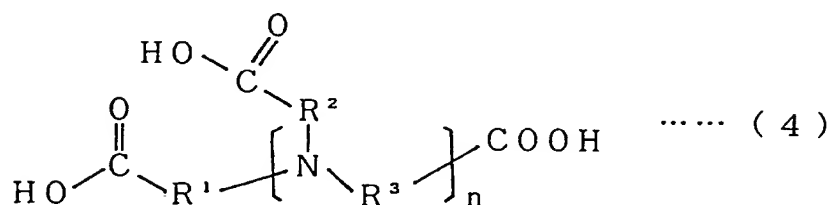
[式中、Gは鎖状の糖アルコール残基または多価アルコール残基、Rは水素原子、(低級)アルキル基または
-G (Gは上記と同じ意味を表わし、上記Gと同一もしくは異なる基であってもよい)を表わす]



[式中、GおよびRは上記と同じ意味を表わす]



(式中、 R^1 , R^2 , R^3 は低級アルキレン基、 n は1～4の整数を表わす)



(式中、 R^1 , R^2 , R^3 および n は1～上記と同じ意味を表わす)

上記一般式(1), (3)で示されるキレート形成性官能

基が繊維分子中に導入されたキレート形成性繊維は、本発明者らが初めて開発したものであって、それ自身、本件特許出願の出願時点では新規なものである。

上記一般式（１）で示される官能基を導入したキレート繊維は、類金属イオンやその化合物に対して優れたキレート捕捉能を示し、また上記一般式（３）で示される官能基を導入したキレート繊維は、銅、亜鉛、ニッケル、コバルトなどの重金属イオンやその化合物に対して優れたキレート捕捉能を示す。

そして、上記の如きキレート形成性官能基を繊維分子中に導入したキレート繊維は、従来の粒状キレート樹脂に比べて卓越したキレート捕捉能を有しており且つその製造も簡単で、極めて実用性の高いものである。

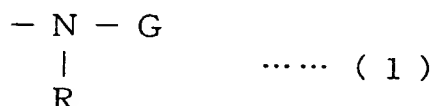
本発明の第１の目的は、上記キレート形成性繊維の特殊性、即ち優れたキレート形成性を活かした類金属や重金属或いはそれらの化合物に対する捕捉作用と、繊維状であることの特殊性を活かした不溶夾雑物除去作用を活用し、被処理液体から類金属や重金属、或いはそれらの化合物を捕捉除去すると共に不溶性夾雑物を同時に除去することのできるキレート形成性フィルターを提供すると共に、該フィルターを用いた液体の清浄化法を提供することにある。

また本発明の更に他の目的は、様々の捕捉対象イオンに応じた最適のキレート形成能と不溶性夾雑物除去性能を兼ね備えたキレート形成性フィルターを簡単に製造することのできる方法を提供することにある。

発明の開示

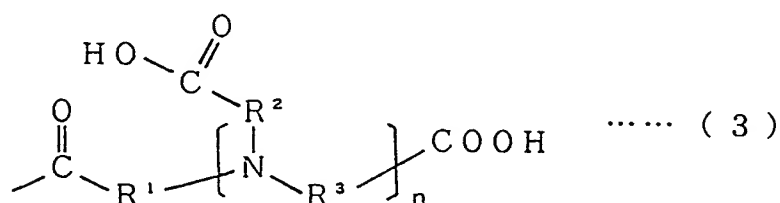
本発明のキレート形成性フィルターは、フィルター素材の少なくとも一部として、繊維分子中にキレート形成性官能基が導入されたキレート形成性繊維が配置されており、被処理液中のキレート形成性イオンをキレート捕捉すると共に、不溶性夾雑物を同時に除去可能にしたところに特徴を有している。

上記キレート形成性フィルターを構成する繊維分子中に導入される好ましいキレート形成性官能基としては、アミノ基と、炭素に結合した少なくとも2個のヒドロキシル基を有する下記一般式(1)で示される基、



[式中、Gは鎖状の糖アルコール残基または多価アルコール残基、Rは水素原子、(低級)アルキル基または-G (Gは上記と同じ意味を表わし、上記Gと同一もしくは異なる基であってもよい)を表わす]

あるいは、下記一般式(3)



(式中、 R^1 , R^2 , R^3 は低級アルキレン基、 n は1~4の整数を表わす)

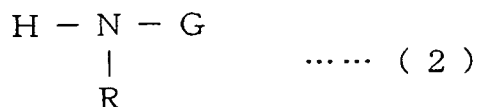
で示されるアシル基が挙げられる。

上記一般式(1)で示されるキレート形成性官能基の中で

も特に好ましいのは、一般式（１）中の G が、D-グルカミンからアミノ基を除いた残基またはジヒドロキシプロピル基であり、R が水素原子または低級アルキル基である官能基であり、これらのキレート形成性官能基は、繊維分子中の反応性官能基に直接導入されたものであってもよく、もしくは繊維を構成する分子に他の反応性官能基を介して導入されたものであってもよい。

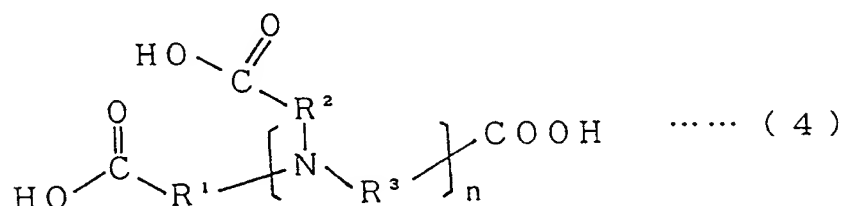
そして上記キレート形成性フィルターは、該フィルターを構成する繊維分子の反応性官能基に直接、もしくは繊維を構成する分子に他の反応性官能基を導入した後、該官能基に、

アミノ基と、炭素に結合した少なくとも２個のヒドロキシル基を有する下記一般式（２）で示されるアミン化合物、



[式中、G および R は上記と同じ意味を表わす]

あるいは、下記一般式（４）



（式中、R¹、R²、R³ および n は 1 ～ 上記と同じ意味を表わす）

で示されるポリカルボン酸の酸無水物を反応させることによって容易に得ることができる。

そして、上記キレート形成性官能基の好ましい導入量は、下記式によって計算される値で 10 重量% 以上、より好まし

くは20重量%以上であり、この様な導入量を確保することによって金属イオンや類金属イオンに対する捕捉除去効果をより有効に発揮させることができる。

$$\text{導入量（重量％）} = \left[\left(\text{反応後の繊維重量} - \text{反応前の繊維重量} \right) / \text{反応前の繊維重量} \right] \times 100$$

本発明で使用する前記繊維としては、天然繊維、再生繊維、合成繊維の全てを利用できるが、中でも特に好ましいのは、繊維分子中に反応性官能基を有している天然または再生繊維、中でもセルロース系の植物性繊維や再生繊維、あるいは絹、羊毛等の動物性繊維である。

本発明において、前記一般式（1）で示される官能基が繊維分子中に導入されたフィルターは、類金属元素またはその化合物（中でも硼素や硼素化合物）に対して優れたキレート捕捉性能を示し、また前記一般式（3）で示される官能基が繊維分子中に導入されたフィルターは、重金属元素またはその化合物に対して優れたキレート捕捉性能を発揮する。

従って、上記キレート形成性フィルターが装着された装置に流体を通せば、該流体中のイオン性物質と不溶性夾雑物を同時に除去して清浄化することができ、後述する如く様々の水性または油性液の清浄化に有効に適用できる。

本発明の更に他の構成は、上記性能を備えたキレート形成性フィルターをより簡単に製造することのできる方法を提供するもので、前記キレート形成性化合物との反応性官能基を分子中に有する繊維をフィルター状に加工した状態で、該繊維分子中の反応性官能基に直接もしくは架橋剤を介してキレート形成性化合物を反応させ、該繊維分子にキレート形成性官能基を導入するところに要旨を有している。

維分子中の反応性官能基に直接もしくは架橋剤を介してキレート形成性化合物を反応させ、該繊維分子にキレート形成性官能基を導入するところに要旨を有している。

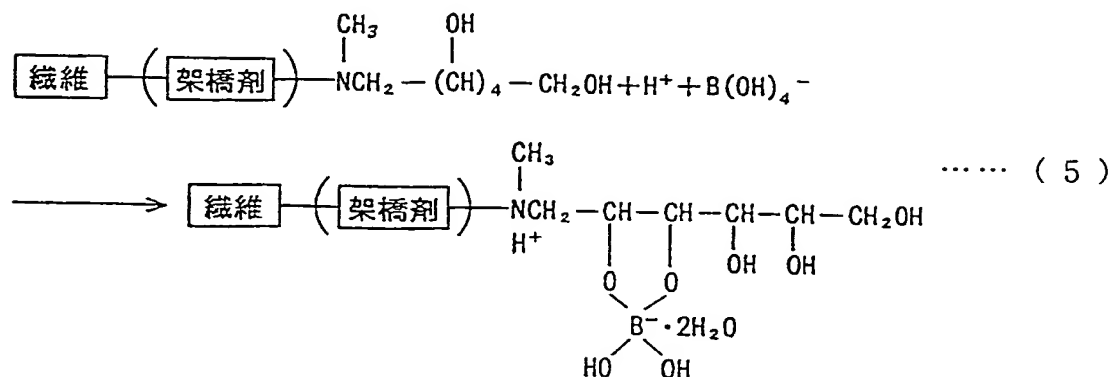
この方法を実施する際に用いられるキレート形成性化合物としては、前記一般式(2)で示されるアミン化合物や一般式(4)で示されるポリカルボン酸の酸無水物を使用できる。また、分子中に酸無水物との反応性官能基を有する繊維を使用し、該繊維分子に、架橋剤として反応性2重結合を有する酸無水物を反応させた後、例えば分子中にアミノ基、イミノ基、チオール基等と共にカルボキシル基を有する化合物、より具体的には、アミノ酸、イミノ二酢酸、イミノ二こはく酸、エチレンジアミン二酢酸、エチレンジアミン三酢酸、エチレンジアミン二こはく酸、チオグリコール酸、チオリンゴ酸、チオサリチル酸、メルカプトプロピオン酸などを反応させる方法も好ましい方法として推奨される。

発明を実施するための最良の形態

以下、繊維分子中に導入される代表的なキレート形成性官能基およびその導入法を説明しつつ本発明の特徴を詳細に明確にする。

本発明にかかる第一のキレート形成性フィルターは、該フィルターを構成する繊維分子中に前記一般式(1)で示されるキレート形成性官能基が導入されたものであり、このキレート形成性フィルターは、分子中に水酸基やアミノ基などの反応性官能基を有する繊維に、直接もしくは他の反応性官能基を介して、前記式(2)で示されるアミン化合物を反応さ

キレート捕捉能を有しており、その一例をN-メチル-D-グルカミン残基が導入された繊維フィルターによるホウ素イオンの捕捉を例にとって示すと、下記式(5)のようになる。



即ちこのキレート形成性繊維は、繊維分子中にアミノ基と2個以上のヒドロキシル基とを持った基、とりわけ隣接する炭素に結合した少なくとも2個のヒドロキシル基とを持った基が導入されており、ホウ素などの類金属に対して優れたキレート形成能を示し、それにより類金属を効果的に捕捉する。

このような要件を満たす好ましい基は、前記式(1)として示した通りであり、該式(1)中、Gは鎖状の糖アルコール残基または多価アルコール残基を示し、Rは水素原子、(低級)アルキル基または-G(Gは上記と同じ意味を表わし、前記-Gと同一もしくは異なるものであってもよい)を表わし、Rの中でも実用性の高いのは水素または(低級)アルキル基である。上記において(低級)アルキル基としてはC₁~C₆のアルキル基が挙げられるが、中でも特に好ましいのはメチル基またはエチル基である。

上記一般式(1)で示される基の中でも特に好ましいのは、Gが鎖状の糖アルコール残基または多価アルコール残基、R

が水素原子または（低級）アルキル基である基であり、具体例としては、D-グルカミン、D-ガラクタミン、D-マンノサミン、D-アラビチルアミン、N-メチル-D-グルカミン、N-エチル-D-グルカミン、N-メチル-D-ガラクタミン、N-エチル-D-ガラクタミン、N-メチル-D-マンノサミン、N-エチル-D-アラビチルアミンなどからアミノ基を除いた糖アルコール残基、あるいはジヒドロキシアルキル基が例示されるが、繊維分子への導入の容易性や原料の入手容易性等を考慮して最も好ましいのは、D-グルカミンやN-メチル-D-グルカミンのアミノ基を除いた残基あるいはジヒドロキシプロピル基である。

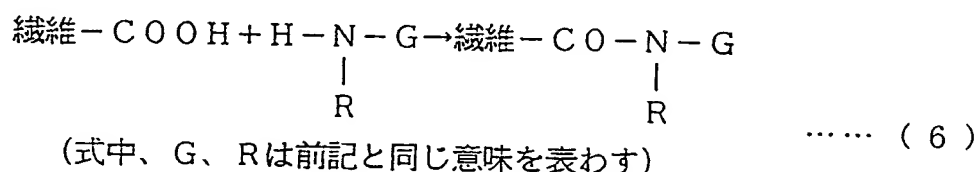
尚、上記一般式（1）におけるGがピラノース環構造の環状糖アルコールであるものは、水酸基の動きの自由度が制限されるためか、類金属に対するキレート捕捉能が不十分であるので、好ましくない。

これら類金属キレート形成能を与えるため繊維分子中に導入される基は、繊維分子中の反応性官能基（例えば、ヒドロキシル基、アミノ基、イミノ基、カルボキシル基、アルデヒド基、チオール基など）等に直接結合していてもよく、あるいは後述するような架橋結合を介して間接的に結合していても構わない。

そして上記類金属キレート形成性官能基を繊維に導入する方法としては、繊維分子が元々有している前述の様な反応性官能基もしくは変性によって導入した反応性官能基に、前記一般式（2）で示されるアミン化合物を直接反応させ、あるいは、該反応性官能基に、分子中にエポキシ基、反応性二重結合、ハロゲン基、アルデヒド基、カルボキシル基、イソシ

アネート基の如き官能基を2個以上有する化合物を反応させた後、前記式(2)で示されるアミン化合物を反応させる方法が採用される。

即ち、繊維分子が水酸基やカルボキシル基等を有している場合は、これらの基に前記一般式(2)で示されるアミン化合物を直接反応させ、これを繊維分子にペンダント状に導入することができ、この場合の代表的な反応を例示すると下記式(6)に示す通りである。



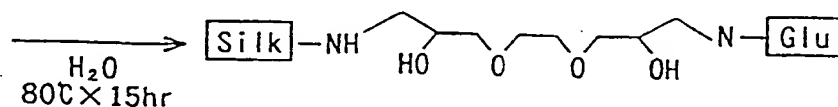
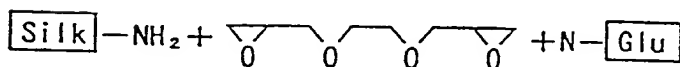
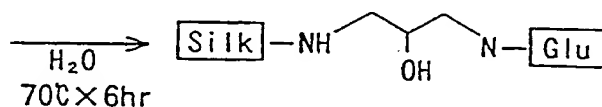
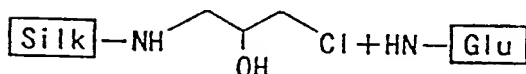
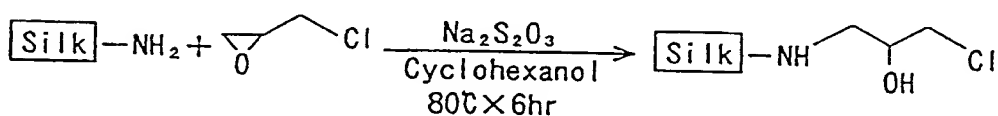
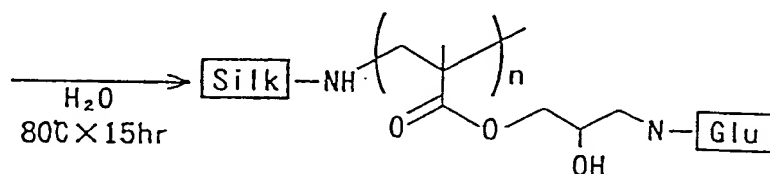
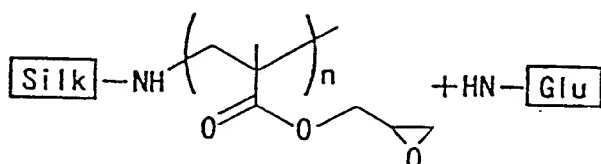
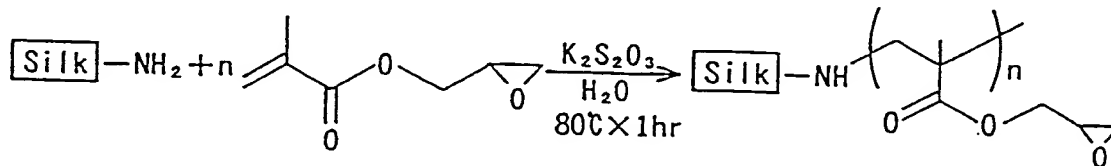
また繊維分子中の反応性官能基とアミン化合物との反応性が乏しい場合は、繊維に先ず架橋剤を反応させることによって、前記アミン化合物との反応性の高い官能基をペンダント状に導入し、次いでこの官能基に前記アミン化合物を反応させることによって、類金属キレート形成能を有する基をペンダント状に導入することができる。特に後者の方法を採用すれば、繊維に対する架橋剤やアミン化合物の使用量を調整することによって、使用目的に応じた類金属捕捉能(即ち、類金属キレート形成能を有する基の導入量)を任意に制御することができるので好ましい。

ここで用いられる好ましい架橋剤としては、エポキシ基、反応性二重結合、ハロゲン基、アルデヒド基、カルボキシル基、イソシアネート基などを2個以上、好ましくは2個有する化合物が挙げられ、好ましい架橋剤の具体例としては、グリシジルメタクリレート、グリシジルアクリレート、アリル

グリシジルエーテル、グリシジルソルベート、エピクロルヒドリン、エピブromoヒドリン、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、グリセリンジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、マレイン酸、こはく酸、アジピン酸、グリオキザール、グリオキシル酸、トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートなどが例示され、中でも特に好ましいのはグリシジلمetakリレート、エピクロルヒドリン、エチレングリコールジグリシジルエーテル等である。

上記の様な架橋剤を用いてアミン化合物を導入する際の具体的な反応を例示すると、次の通りである。

[絹を $\text{Silk}-\text{NH}_2$
 N-メチル-D-グルカミン: $\text{CH}_3\text{NHCH}_2(\text{CHOH})_2\text{CH}_2\text{OH}$ を $\text{HN}-\text{Glu}$ とすると]



これらの架橋剤を用いて、フィルターを構成する繊維に類金属キレート形成能を有する基を導入する際の反応は特に制限されないが、好ましい方法を挙げると、フィルター状に加工された繊維に、前記架橋剤を水あるいはN, N'-ジメチルホルムアミドやジメチルスルホキシド等の極性溶媒に溶解し、必要により反応触媒、乳化剤等を併用し、60～100℃程度で30分～数十時間程度接触させて反応させる方法であり、この反応により、架橋剤がフィルターを構成する繊維分子中の反応性官能基（例えば、ヒドロキシル基やアミノ基など）と反応して繊維と結合し、前記一般式（2）で示した様なアミン化合物と容易に反応する官能基を繊維分子中に導入することができる。

次いで、該官能基を導入した繊維と前記アミン化合物を、水やN, N'-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等の極性溶媒に溶かした溶液を、必要により反応触媒の共存下に60～100℃で30分～数十時間程度接触させて反応させると、上記アミン化合物のアミノ基が架橋剤の反応性官能基（例えばエポキシ基やハロゲン基など）と反応し、前記一般式（1）で示される類金属キレート形成能を有する基が繊維分子中にペンダント状に導入されたフィルターが得られる。

この反応は、上記の様に通常は逐次的に行なわれるが、反応系によっては架橋剤とアミン化合物を同時にフィルターと接触させ、該フィルターを構成する繊維に対して同時並行的に反応させることも可能である。

本発明にかかる他のキレート形成性フィルターは、フィルターを構成する繊維に前記一般式（3）で示されるキレート

形成性官能基が導入されたものであり、該官能基を導入する方法としては、繊維分子中に前記一般式(4)で示されるキレート形成性化合物を反応させる方法である。そして、この方法によって導入されるアシル基は、その中に存在する窒素やカルボン酸が銅、亜鉛、ニッケル、コバルト等の重金属イオンに対して優れたキレート捕捉能を発揮する。

一般式(3)の $R^1 \sim R^3$ で示される低級アルキレン基としては、 $C_1 \sim C_6$ のアルキレン基が挙げられるが、中でも特に好ましいのはメチレン、エチレン、プロピレンである。また繰り返し数 n として特に好ましいのは1または2である。

そして分子中に上記アミノ化合物との反応性官能基を有する繊維に、前記一般式(4)で示されるポリカルボン酸の酸無水物を反応させると、該繊維分子中に前記一般式(3)で示した様なアシル基がペンダント状に導入されるが、該アシル基中のカルボン酸は金属イオンとのキレート反応性が非常に高く、従って該アシル基の導入された繊維フィルターを用いて金属イオンを含む被処理液を処理すると、その中に含まれる金属イオンは金属キレートを形成して効率よく捕捉される。

前記一般式(4)で示されるポリカルボン酸の酸無水物の好ましい具体例としては、ニトリロ三酢酸・無水物(NTA無水物)、エチレンジアミン四酢酸・二無水物(EDTA・二無水物)、エチレンジアミン四酢酸・一無水物(EDTA・一無水物)、ジエチレントリアミン五酢酸・二無水物(DTPA・二無水物)、ジエチレントリアミン五酢酸・一無水物(DTPA・一無水物)等が例示されるが、中でも特に好ましいのは、NTA無水物、EDTA・二無水物、DT

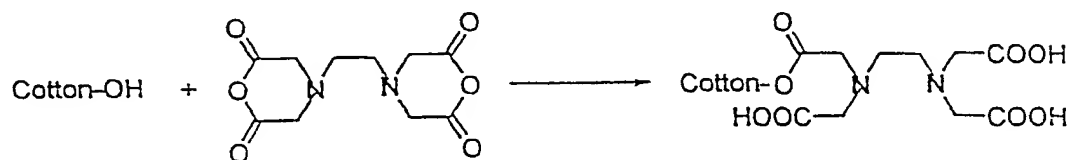
PA・二無水物である。

そして、これらの酸無水物をN,N'-ジメチルホルムアミドやジメチルスルホキシド等の極性溶媒に溶解し、例えば60～100℃程度でフィルター素材となる繊維と30分～数時間程度反応させると、酸無水物基がフィルターを構成する繊維分子中の反応性官能基（例えば水酸基やアミノ基など）と反応して結合し、前記アシル基からなるキレート形成性官能基がペンダント状に導入され、金属イオンに対して選択的吸着性に優れたフィルターを得ることができる。

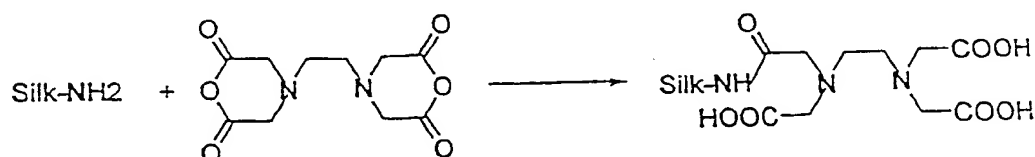
フィルターを構成する繊維分子中に反応性官能基が存在しない場合は、該繊維に酸化、グラフト重合など任意の手段で先ず反応性官能基を導入してから、前記ポリカルボン酸の無水物を反応させればよく、また反応性官能基が存在する場合でも、上記ポリカルボン酸の無水物との反応性が低い場合は、反応性の高い反応性官能基を導入してから前記ポリカルボン酸無水物と反応させることも有効である。

上記アシル基の導入反応を、綿あるいは絹とエチレンジアミン四酢酸・二無水物との反応を例にとって模式的に示すと、下記の通りである。

（綿の場合）



（絹の場合）



尚上記では、繊維分子中の水酸基またはアミノ基に前記ポリカルボン酸無水物を反応させる場合を代表的に示したが、 $=NH$ 、 $-SH$ その他の反応性官能基を利用して前記アシル基を導入する場合も、同様に考えればよい。

かくして、フィルターを構成する繊維分子中に前記一般式(3)で示されるアシル基を導入することによって、中性付近はもとより低pH域においても、また金属イオン濃度の低い被処理水に適用した場合でも、優れた重金属イオン選択吸着活性を示し、優れた捕捉効果を有するフィルターを得ることができる。

上記キレート形成性官能基が導入されたフィルターの捕捉対象となる金属としては、銅、ニッケル、コバルト、亜鉛、カルシウム、マグネシウム、鉄など、または希土類元素であるスカンジウム、イットリウム、およびランタノイド系に属するランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、サマリウム、ユウロピウム、ガドリウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、イッテルビウムなど、更には放射性元素であるテクネチウム、プロメチウム、フランシウム、ラジウム、ウラン、プルトニウム、セシウムなどが例示される。

キレート形成性フィルターを製造するための他の好ましい方法は、分子中に酸無水物との反応性官能基を有する繊維を使用し、フィルターを構成する該繊維分子中に、架橋剤として反応性2重結合を有する酸無水物を反応させた後、キレート形成性化合物を反応させる方法である。

この方法によれば、前述の如く反応性2重結合を有する酸無水物を、繊維分子内の反応性官能基と反応させることによって、繊維分子中に反応性2重結合を導入し、該反応性2重

結合に金属キレート形成性化合物を反応させることによって、フィルターを構成する繊維に金属キレート形成能が与えられる。

ここで用いられる反応性2重結合を有する酸無水物としては、分子中に酸無水物基と反応性2重結合を共に有する化合物であればその種類の如何は問わないが、好ましい具体例としては、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水アコニット酸、無水シトラコン酸、マレイン化メチルシクロヘキセン四塩基酸無水物、無水エンドメチレンテトラヒドロフタル酸、無水クロレンド酸、無水クロトン酸、無水アクリル酸、無水メタクリル酸などが挙げられる。これらの中でも特に好ましいのは、二塩基酸の分子内無水物であり、繊維分子へ導入する際の反応効率やコスト等を考慮して特に好ましいのは無水マレイン酸と無水イタコン酸である。

これらの反応性2重結合を有する酸無水物と前記繊維を、例えばN, N'-ジメチルホルムアミドやジメチルスルホキシド等の極性溶媒中で、必要により反応触媒を用いて例えば60～100℃程度で30分～数時間接触させると、繊維分子中の反応性官能基が酸無水物基と反応して結合し、反応性2重結合を有する基が繊維分子中に導入される。

そして、該反応性2重結合の導入されたフィルター構成繊維にキレート形成性化合物を反応させると、該キレート形成性化合物が繊維分子中にペンダント状に導入され、繊維に金属キレート形成能が付与される。

ここでキレート形成性化合物としては、分子中に反応性2重結合との反応性を有する官能基を有する化合物が用いられる。反応性2重結合との反応性を有する官能基として特に好

ましいのは、アミノ基、イミノ基、チオール基であり、これらの基は、上記反応性2重結合と容易に反応すると共に、それら基の中のNやSが、共存するカルボキシル基と共に金属キレート形成能を発揮する。

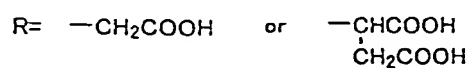
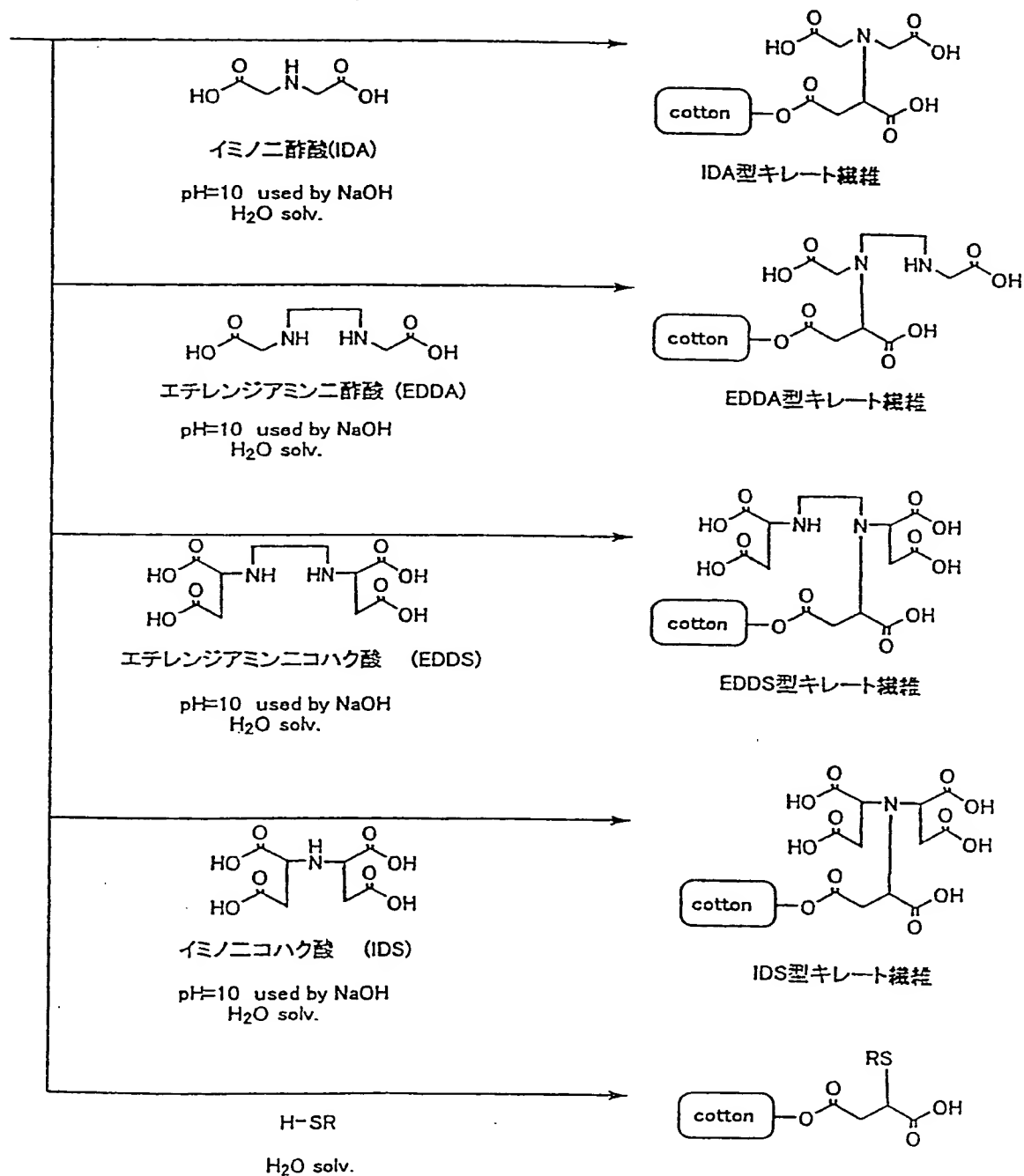
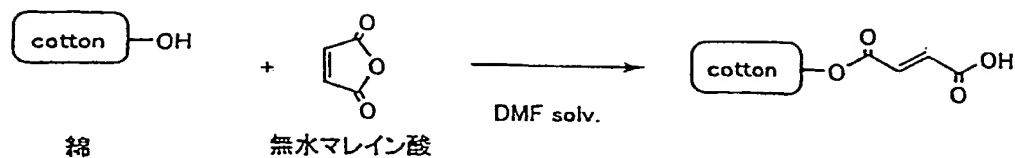
なお上記2重結合を有する酸無水物が繊維分子中に導入される際に、開環により1つのカルボキシル基が生成し、これがNやSと共にキレート形成能を発揮するので、上記キレート形成性化合物自身にカルボキシル基の存在を必須とするものではないが、キレート形成能は同一分子内に共存するNやSとカルボキシル基との相互作用によってより効果的に発揮されるので、好ましくは、分子中にアミノ基、イミノ基、チオール基の1種以上とカルボキシル基を共に有する化合物を、キレート形成性化合物として使用することが望ましい。

ここで用いられる分子中にアミノ基、イミノ基、チオール基の1種以上とカルボキシル基を有するキレート形成性化合物の具体例としては、グリシン、アラニン、アスパラギン酸、グルタミン酸などのアミノ酸、イミノ二酢酸、イミノニコ酸、エチレンジアミン二酢酸、エチレンジアミンニコ酸、チオグリコール酸、チオリンゴ酸、チオサリチル酸、メルカプトプロピオン酸などが例示されるが、これらの中でも特に好ましいのはイミノ二酢酸、チオリンゴ酸である。

上記キレート形成性化合物を、2重結合を有する酸無水物が導入された繊維に反応させる方法は特に制限されないが、通常は、該フィルターを構成する繊維素材に、金属キレート形成性化合物を水あるいはN，N'-ジメチルホルムアミドやジメチルスルホキシド等の極性溶媒に溶解し、必要により反応触媒を加えた処理液と、例えば10～100℃程度で3

0分～数十時間接触させて反応させる方法であり、この反応により、フィルターを構成する繊維分子中に導入された反応性2重結合に上記アミノ基、イミノ基またはチオール基が反応し、キレート形成性基がフィルターを構成する繊維分子中にペンダント状に導入される。

こうした反応の代表例を、繊維として綿、酸無水物として無水マレイン酸、キレート形成性化合物としてイミノ二酢酸、エチレンジアミン二酢酸、エチレンジアミン二こはく酸、イミノ二こはく酸、チオグリコール酸またはチオリンゴ酸を用いた場合について具体的に示すと、下記式に示す通りである。



チオグリコール酸

テオリンゴ酸

なお上記式では、繊維分子中のヒドロキシル基に酸無水物を反応させる場合を代表的に示したが、アミノ基、イミノ基、グリシジル基、イソシアネート基、アリジニル基、チオール基などの他の反応性官能基を利用する場合も同様に考えればよい。

上記の様にして酸無水物基を介してキレート形成性官能基が導入されたフィルターの捕捉対象となる金属としては、銅、ニッケル、コバルト、亜鉛、カルシウム、マグネシウム、鉄など、または希土類元素であるスカンジウム、イットリウム、およびランタノイド系に属するランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、サマリウム、ユウロピウム、ガドリウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、イッテルビウムなど、更には放射性元素であるテクネチウム、プロメチウム、フランシウム、ラジウム、ウラン、プルトニウム、セシウムなどが例示される。

本発明においてフィルターを構成する繊維に導入される前記キレート形成性官能基の導入量は、ベース繊維分子中の反応性官能基の量やキレート形成性化合物の使用量、或いは架橋剤の使用量、更にはそれらの導入反応条件などによって任意に調整できるが、繊維に十分なキレート捕捉能を与えるには、下記式によって計算される導入量が10重量%程度以上、より好ましくは20重量%程度以上となる様に調整することが望ましい。

導入量(重量%) =

$$\left[\frac{\text{(置換基導入後の繊維重量 - 置換基導入前の繊維重量)}}{\text{置換基導入前の繊維重量}} \right] \times 100$$

(ただし導入量とは、キレート形成性官能基の導入量を

表わす)

キレート捕捉能を高めるうえでは、上記導入量は高い程好ましく、従って導入量の上限は特に規定されないが、導入量が高くなり過ぎると置換基導入繊維の結晶性が高くなって繊維が脆弱になる傾向があるので、金属や類金属イオン捕捉材としての実用性や経済性などを総合的に考慮すると、導入量は130重量%程度以下、より好ましくは80重量%程度以下に抑えることが望ましい。但し用途等によっては、150～200重量%といった高レベルの導入量とすることにより、キレート捕捉能を高めることも可能である。

キレート形成能が付与されるベース繊維の種類は特に制限されず、例えば綿、麻などを始めとする種々の植物繊維；絹、羊毛などを始めとする種々の動物性繊維；ビスコースレーヨン、アセテートなどを始めとする種々の再生繊維；ポリアミド、アクリル、ポリエステルなどを始めとする様々の合成繊維を使用することができ、これらの繊維は必要に応じて各種の変性を加えたものであっても構わない。

これらベース繊維の中でも特に好ましいのは、繊維分子中にヒドロキシル基やアミノ基等の反応性官能基を有する植物性繊維や動物性繊維、再生繊維であり、これらの繊維であれば、該繊維分子中の反応性官能基を利用して前述の様な金属キレート形成能を持った基を容易に導入することができるので好ましい。もっとも、原料繊維自体が反応性官能基を有していない場合であっても、これを酸化など任意の手段で変性し、或いは架橋剤を介してより反応性の高い官能基を導入し、この官能基を利用して前述の様な基を導入することも可能である。

ところで、キレート形成性繊維を用いて各種イオンを捕捉するフィルターを作製するに当たっては、被処理液の種類、即ちその中に含まれる捕捉対象イオンやその化合物の種類に応じて、夫々最適のキレート形成性官能基を繊維に導入し、その繊維を不織布状、織物状、編物状、紐状などに加工した後、これを更にフィルター状に加工してからフィルター装置内へ組み込ことができる。

しかし、捕捉対象となるイオンの種類は被処理液の種類によって様々に異なるので、この方法を採用する場合は、被処理液の種類に応じて様々のキレート形成性官能基を導入したキレート繊維を多種類準備しておかなければならず、また捕捉対象イオンに応じてその都度異なる種類のキレート繊維を選択してフィルター状に加工し、フィルター装置内へ組み込む作業は必ずしも効率的な方法とはいえない。

これに対し、キレート形成性化合物との反応性官能基を分子中に有する繊維をフィルター状に加工した状態で、該繊維繊維分子中の反応性官能基に、該官能基との反応性官能基を有するキレート形成性化合物を反応させる方法は、極めて有効な方法として推奨される。即ちこの方法であれば、フィルター状に加工された繊維に対し、事後的にキレート形成性官能基を導入できるので、綿などの繊維が組み込まれた1種類のフィルターを準備しておき、被処理液中に含まれる捕捉対象イオンやその化合物の種類に応じた最適のキレート形成性官能基を導入すれば、1種類のフィルター基材を用いて、捕捉対象イオンに応じたキレート捕捉能を与えることができる。

即ちこの方法を採用すれば、1種のフィルターに対し、用途に応じた最適のキレート形成性化合物を含む薬剤を充満さ

せ、あるいは循環させることによって最適のキレート形成性官能基を簡単に導入することができ、1種のフィルターを、様々の用途に適用可能なキレート形成性フィルターに改質することができる。

ここで用いられる繊維の性状にも特に制限がなく、長繊維のマルチフィラメント、短繊維の紡績糸、あるいはこれらを織物状や編物状に製織若しくは製編した布帛、更には不織布であってもよく、2種以上の繊維を複合もしくは混紡した繊維や織・編物を使用することも勿論有効である。また木材パルプや紙、更には木材片や木材チップ、薄板などを使用することも可能である。

また、フィルターの構成自体も格別特殊なものではなく、その用途に応じて任意の繊維間隙間を有する織・編物もしくは不織布からなる単層もしくは複層構造のマット状に成形して適当な支持体に組み付けた構造、あるいは通液性支持筒の外周側に紐状の繊維を綾巻状に複数層巻回した構造、または同繊維からなる織・編物もしくは不織布シートをブリーツ状に折り曲げて支持部材に装着した構造、同繊維を用いて作製した織・編物や不織布を袋状に成形したバグフィルタータイプなど、公知の全てのフィルターと同様に成形できる。

かくして本発明の製法を採用すれば、上記繊維をフィルター状に加工し、通常はこれをフィルター装置内に組み込んでから、前述した様な様々のキレート形成性化合物を含む処理液を循環・接触させ、あるいはフィルターを該処理液に浸した状態で必要により適度の温度に加熱処理することによって、フィルターを構成する繊維分子内に前述のキレート形成性官能基が導入され、キレート捕捉能と不溶性夾雑物捕捉能を併

せ持ったキレート形成性フィルターを得ることができる。

従って、被処理液に含まれる不溶性夾雑物の大きさに応じた網目サイズとなる様に繊維密度を調整したフィルターを使用すれば、被処理液が該フィルターを通過する際に、該被処理液中に含まれるイオンがキレート形成性官能基によって捕捉されると共に、不溶性夾雑物は該フィルターの網目によって通過を阻止され、処理液から同時に除去されて清浄化される。

このとき、使用するキレート形成性繊維の太さや織・編密度、積層数や積層密度などを調整し、また紐状のキレート形成性繊維を複数層に巻回してフィルターとする場合は、巻回の密度や層厚、巻回張力などを調整することによって、繊維間隙間を任意に調整できるので、被処理液体中に混入している不溶性夾雑物の粒径に応じて該繊維間隙間を調整すれば、必要に応じた清浄化性能のフィルターを得ることができる。

実施例

以下、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はもとより下記実施例によって制限を受けるものではなく、前・後記の趣旨に適合し得る範囲で適当に変更を加えて実施することも可能であり、それらはいずれも本発明の技術的範囲に含まれる。尚、下記において「%」とあるのは「重量%」を意味する。

実施例 1

綿製の紡績糸をステンレス製のコア材に綾巻き状に巻回し

た市販のカートリッジフィルター（アドバンテック東洋社製、商品名「TCW-1-CSS」：公称孔径 $1\mu\text{m}$ ）を、ポリプロピレン製ハウジング（アドバンテック東洋社製、商品名「1PP-1-FS-000」）に装着し、これに、グリシジルメタクリレート 53.6g 、非イオン界面活性剤（第一工業製薬社製、商品名「ノイゲンEA126」） 2.7g 、非イオン界面活性剤（日本油脂社製、商品名「ノニオンOT-221」） 2.7g 、 $31\%\text{H}_2\text{O}_2$ 水 5.8g 、 0.5% 二酸化チオ尿素水溶液 471.2g を、蒸留水 $7,000\text{ml}$ に溶解した溶液を、循環ポンプを用いて 15 リットル／分の流速で 60°C で 1 時間循環させ、綿紡績糸分子中にグリシジルメタクリレートをグラフトさせた。次いで反応液を排出した後、蒸留水 $3,000\text{ml}$ を循環させて洗浄した。

次に、蒸留水 $3,000\text{ml}$ にN-メチル-D-グルカミン $1,500\text{g}$ を溶解させた溶液を、グリシジルメタクリレートをグラフトさせた前記フィルターに 80°C で 2 時間循環させ、フィルターを構成する綿紡績糸に類金属キレート形成性官能基を導入した。その後蒸留水を用いて洗浄液が中性になるまで循環・廃液を繰り返して類金属キレート形成性フィルターを得た。

この類金属キレート形成性フィルターを、前記ポリプロピレン製ハウジングに装着し、硼酸を蒸留水に溶解して硼素濃度を 10ppm に調整した溶液 10 リットルに、不溶性夾雑物として平均粒径 $10\mu\text{m}$ の二酸化珪素微粉末 2.01g を分散させた 25°C の試験液を 15 リットル／分の流速で 30 分間循環させた。

その後、試験液の硼素濃度を定量したところ、 1ppm 以下

に低減していることが確認された。また該試験液 1 リットルを孔径 $0.1\mu\text{m}$ のメンブランフィルターに通し残存する二酸化珪素量を測定することによってその除去率を求めたところ、96%であることが確認された。

実施例 2

上記実施例 1 と同様にして得た類金属キレート形成性フィルターを、前記ポリプロピレン製ハウジングに装着し、酸化ゲルマニウムをアルカリ溶解させた後、中性にしてゲルマニウム濃度を 10 ppm に調整した溶液 10 リットルに、不溶性夾雑物として平均粒径 $10\mu\text{m}$ の二酸化珪素微粉末 1.98 g を分散させた試験液を、15 リットル/分の流速で 25℃で 30 分間循環させた。

その後、試験液のゲルマニウム濃度を定量したところ、1 ppm 以下に低減していることが確認された。また該試験液 1 リットルを孔径 $0.1\mu\text{m}$ のメンブランフィルターに通し残存する二酸化珪素量を測定することによってその除去率を求めたところ、97%であることが確認された。

実施例 3

上記実施例 1 と同様にして得た類金属キレート形成性フィルターを、前記ポリプロピレン製ハウジングに装着し、三酸化ひ素をアルカリ溶解させてひ素濃度を 10 ppm に調整した溶液 5 リットルに、不溶性夾雑物として平均粒径 $10\mu\text{m}$ の二酸化珪素微粉末 1.04 g を分散させた試験液を、15 リットル/分の流速で 25℃で 30 分間循環させた。

その後、試験液のひ素濃度を定量したところ、1 ppm 以下に低減していることが確認された。また該試験液 1 リットルを孔径 $0.1\mu\text{m}$ のメンブランフィルターに通し残存する二酸

化珪素量を測定することによってその除去率を求めたところ、
97%であることが確認された。

実施例 4

上記実施例 1 において、綿製の紡績糸をステンレス製のコア材に綾巻き状に巻回したカートリッジフィルターに代えて、セルロース繊維ろ紙をブリーツ状に成型したカートリッジフィルター（アドバンテック東洋社製、商品名「TC-1」：公称孔径 $1\ \mu\text{m}$ ）を使用した以外は実施例 1 と同様にして類金属キレート形成性フィルターを得た。

得られた類金属キレート形成性フィルター素材を、前記と同じポリプロピレン製ハウジングに装着し、硼酸を蒸留水に溶解して硼素濃度を 10 ppm に調整した溶液 10 リットルに、不溶性夾雑物として平均粒径 $10\ \mu\text{m}$ の二酸化珪素微粉末 1.89 g を分散させた試験液を 15 リットル／分の流速で 25℃ で 30 分間循環させた。

その後、試験液の硼素濃度を定量したところ、1 ppm 以下に低減していることが確認された。また該試験液 1 リットルを孔径 $0.1\ \mu\text{m}$ のメンブランフィルターに通し残存する二酸化珪素量を測定することによってその除去率を求めたところ、97%であることが確認された。

実施例 5

上記実施例 1 と同様にして得た類金属キレート形成性フィルターを、ステンレス製ハウジング（アドバンテック東洋社製、商品名「1TS」）に装着し、これに、硼素濃度 35 ppm のエンジンオイル 2 リットルに、不溶性夾雑物として平均粒径 $10\ \mu\text{m}$ の二酸化珪素微粉末 0.46 g を分散させた試験液を、1 リットル／分の流速で 25℃ で 30 分間循環させた。

その後、試験液の珪素濃度を定量したところ、1 ppm 以下に低減していることが確認された。また該試験液 1 リットルをミネラルスピレットで希釈した後、孔径 $0.1 \mu\text{m}$ のメンブランフィルターに通し残存する二酸化珪素量を測定することによってその除去率を求めたところ、95%であることが確認された。

実施例 6

綿製の紡績糸をステンレス製のコア材に綾巻き状に巻回した市販のカートリッジフィルター（アドバンテック東洋社製、商品名「TCW-1-CSS」：公称孔径 $1 \mu\text{m}$ ）を、ステンレス製ハウジング（アドバンテック東洋社製、商品名「1TS」）に装着し、これに、エチレンジアミン四酢酸・2無水物 177g を N, N'-ジメチルホルムアミド 1,000ml に 80°C で加熱溶解した溶液を、循環ポンプを用いて 15 リットル/分の流速で $80^\circ\text{C} \times 6$ 時間循環させた。次いで反応液を排出した後、蒸留水 3,000ml を循環させながら、アンモニア水を用いて pH を約 10 に調整してから約 1 時間循環することにより、未反応のエチレンジアミン四酢酸を溶解し、更に蒸留水を用いて洗浄水が中性になるまで循環・排液を繰り返した。その後、0.1 規定の硫酸水溶液 3,000ml を 1 時間循環した後、蒸留水を用いて洗浄水が中性になるまで循環・排液を繰り返し、金属キレート形成性フィルターを得た。

この金属キレート形成性フィルターを、ポリプロピレン製ハウジング（アドバンテック東洋社製商品名「1PP-1-000」）に装着し、Cu, Zn, Ni, Co を各々約 50 ppm 含み、pH 5 に調整した希硫酸水溶液 10 リットルに、不溶性夾雑物として平均粒径 $10 \mu\text{m}$ の二酸化珪素微粉末

2.21 g を分散させた試験液を、15 リットル／分の流速で 25℃ で 30 分間循環させた。

その後、試験液中に残存する Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} の各金属イオン濃度を定量したところ、いずれも 1 ppm 以下となっていることが確認された。また、該試験液 1 リットルを孔径 0.1 μm のメンブランフィルターに通し、残存する二酸化珪素を定量することによってその除去率を求めたところ、98% であることが確認された。

実施例 7

前記実施例 6 において、エチレンジアミン四酢酸・2 無水物に代えてニトリロ三酢酸・無水物 177 g を使用した以外は実施例 1 と同様にして、金属キレート形成性フィルターを得た。得られた金属キレート形成性フィルターを用いて実施例 1 と同様の試験を行なったところ、 Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} の各金属イオン濃度はいずれも 1 ppm 以下となっており、二酸化珪素の除去率は 98% であることが確認された。

実施例 8

前記実施例 6 において、綿製の紡績糸をステンレス製のコア材に綾巻き状に巻回したカートリッジフィルターに代えて、セルロース繊維ろ紙をプリーツ状に成形したカートリッジフィルター（アドバンテック東洋社製商品名「TC-1」：公称孔径 1 μm ）を使用した以外は前記実施例 1 と同様にして、金属キレート形成性フィルターを得た。得られた金属キレート形成性フィルターを用いて前記実施例 1 と同様の試験を行なったところ、 Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} の各金属イオン濃度はいずれも 1 ppm 以下となっており、二酸化珪素の除去率は 97% であることが確認された。

実施例 9

前記実施例 6 と同様にして得た金属キレート形成性フィルターを、ステンレス製ハウジング（アドバンテック東洋社製、商品名「1 T S」）に装着し、Ni を 1,300ppb, Cu を 30 ppb, Fe を 460ppb 含有するパーム硬化油 2 リットルを 60℃ に加温して溶かし、更に不溶性夾雑物として平均粒径 10 μ m の二酸化珪素微粉末 0.51g を分散させた試験液を、1 リットル／分の流速で 60℃ で 5 分間循環させた。

その後、パーム油中の各金属残存量を測定したところ、Ni は 10 ppb 以下、Cu と Fe はいずれも 5 ppb 以下に低減していた。また、該試験液 500ml をトリクロルエチレンで希釈した後、孔径 0.1 μ m のメンブレンフィルターに通し、残存する二酸化珪素量を定量することによってその除去率を求めたところ、94% であることが確認された。

実施例 10

コットン製の紡績糸をステンレス製のコア材に綾巻状に巻回した市販のカートリッジフィルター（アドバンテック社製商品名「TCW-1-CSS」：公称孔径 1 μ m）を、ステンレス製ハウジング（アドバンテック東洋社製、商品名「1 T S」）に装着し、これに、無水マレイン酸 1,000g を N, N-ジメチルホルムアミド 1,000ml に溶解した溶液を、循環ポンプを用いて 15 リットル／分の流速で 80℃ で 10 時間循環させ、コットン紡績糸分子中に反応性二重結合を導入した。次いで反応液を排出した後、アセトン 30% 水溶液 3,000ml と蒸留水 3,000ml を順に循環させて洗浄した。

次に、蒸留水 2,000ml にイミノ二酢酸（金属キレート形成性化合物）500g を加え、水酸化ナトリウムを用いて pH

10に調整した溶液を、反応性二重結合を導入した前記フィルターに25℃で15時間循環させ、フィルターを構成するコットン紡績糸に金属キレート形成性官能基を導入した。次いで蒸留水を用いて洗浄液が中性になるまで循環・廃液を繰り返し、金属キレート形成性フィルターを得た。

該金属キレート形成性フィルターを、ポリプロピレン製ハウジング（アドバンティック東洋社製、商品名「1PP-1-FS-00」）に装着し、Cu, Zn, Ni, Coを各々約50ppm含有し、pH3に調整した希硫酸水溶液10リットルに、不溶性夾雑物として平均粒径10 μ mの二酸化珪素微粉末1.56gを分散させた試験液を、15リットル／分の流速で25℃で30分間循環させた。

その後、試験液中に残存するCu²⁺, Zn²⁺, Ni²⁺, Co²⁺の各金属イオン濃度を定量したところ、いずれも1ppm以下となっていることが確認された。また該試験液1リットルを孔径0.1 μ mのメンブランフィルターに通し、残存する二酸化珪素量を測定することによってその除去率を求めたところ、97%であることが確認された。

発明の効果

本発明は以上の様に構成されており、フィルター素材として金属イオンや類金属イオンに対して高い捕捉（除去）性能を有し、且つ不溶性介在物除去性能を兼ね備えたキレート形成性フィルターを使用することによって、被処理液体中の金属や類金属或いはそれらの化合物と不溶性介在物を同時に除去することができ、被処理液体の清浄化を極めて効率よく行

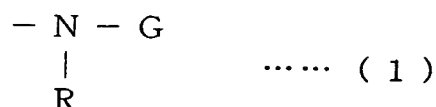
なうことができる。

また本発明の製法は、キレート形成性化合物との反応性官能基を有する繊維をフィルター状に加工した状態で、該フィルターを構成する繊維分子中に任意のキレート形成性官能基を導入する方法であるから、フィルター状に加工した後にキレート形成性官能基の種類を任意に変更でき、キレート捕捉処理のされていない1種類のフィルターを用いて、被処理液の捕捉（除去）対象物の種類に応じて最適のキレート形成性フィルターを容易に得ることができる。

請求の範囲

1. フィルター素材の少なくとも一部として、繊維分子中にキレート形成性官能基が導入されたキレート形成性繊維が配置されていることを特徴とするキレート形成性フィルター。

2. 前記キレート形成性官能基が、アミノ基と、炭素に結合した少なくとも2個のヒドロキシル基を有する下記一般式(1)で示される基である請求の範囲第1項に記載のキレート形成性フィルター。

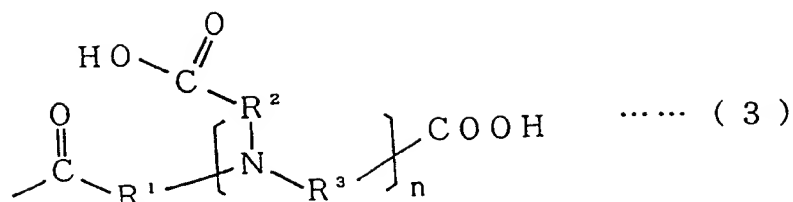


[式中、Gは鎖状の糖アルコール残基または多価アルコール残基、Rは水素原子、(低級)アルキル基または-G(Gは上記と同じ意味を表わし、上記Gと同一もしくは異なる基であってもよい)を表わす]

3. 前記一般式(1)中のGが、D-グルカミンからアミノ基を除いた残基、Rが水素原子または低級アルキル基である請求の範囲第2項に記載のキレート形成性フィルター。

4. 前記一般式(1)中のGがジヒドロキシプロピル基であり、Rが水素または低級アルキル基である請求の範囲第2項に記載のキレート形成性フィルター。

5. 前記キレート形成性官能基が、下記一般式(3)で示されるアシル基である請求の範囲第1項に記載のキレート形成性フィルター。

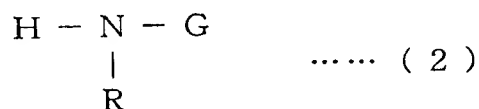


(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 は低級アルキレン基、 n は1～4の整数を表わす)。

6. 前記キレート形成性官能基が、繊維分子中の反応性官能基に直接、もしくは繊維を構成する分子に他の反応性官能基を介して導入されている請求の範囲第1～5項のいずれかに記載のキレート形成性フィルター。

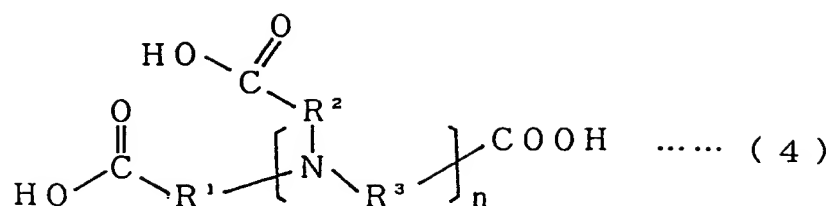
7. キレート形成性繊維が、繊維を構成する分子の反応性官能基に直接、もしくは繊維を構成する分子に他の反応性官能基を導入した後、該官能基に、アミノ基と、炭素に結合した少なくとも2個のヒドロキシル基を有する下記一般式

(2)で示されるアミン化合物を反応させることによって得たものである請求の範囲第2～4項および第6項のいずれかに記載のキレート形成性フィルター。



[式中、 G および R は上記と同じ意味を表わす]

8. キレート形成性繊維が、繊維を構成する分子の反応性官能基に直接、もしくは繊維を構成する分子に他の反応性官能基を導入した後、該官能基に下記一般式(4)で示されるポリカルボン酸の酸無水物を反応させることによって得たものである請求の範囲第5または6項に記載のキレート形成性フィルター。



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 は低級アルキレン基、 n は1～4の整数を表わす)。

9. 前記一般式(4)で示されるポリカルボン酸の酸無水物が、ニトリロ三酢酸無水物、エチレンジアミン四酢酸2無水物、ジエチレントリアミン五酢酸2無水物よりなる群から選択される少なくとも1種である請求の範囲第8項に記載のキレート形成性フィルター。

10. 下記式によって計算される前記キレート形成性官能基の導入量が10重量%以上である請求の範囲第1～9項のいずれかに記載のキレート形成性フィルター。

導入量(重量%) =

$$\frac{[(\text{反応後の繊維重量} - \text{反応前の繊維重量})]}{\text{反応前の繊維重量}} \times 100$$

11. 繊維が天然繊維、再生繊維および合成繊維よりなる群から選択される少なくとも1種である請求の範囲第1～10項のいずれかに記載のキレート形成性フィルター。

12. キレート形成性繊維が、類金属元素またはその化合物をキレート捕捉する性能を備えたものである請求の範囲第1～4項、第6、7項、第10および11項のいずれかに記載のキレート形成性フィルター。

13. 類金属元素またはその化合物が、硼素または硼素化合物である請求の範囲第12項に記載のキレート形成性フィ

ルター。

14. キレート形成性繊維が、重金属元素またはその化合物をキレート捕捉する性能を備えたものである請求の範囲第1, 5, 6, 8～11項のいずれかに記載のキレート形成性フィルター。

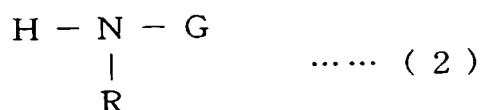
15. 請求の範囲第1～14項のいずれかに記載されたキレート形成性フィルターが装着された装置に液体を通し、該液体中のイオン性物質と不溶性夾雑物を同時に除去することを特徴とする液体の清浄化法。

16. 液体が水性液または油性液である請求の範囲第15項に記載の清浄化法。

17. キレート形成性化合物との反応性官能基を分子中に有する繊維をフィルター状に加工した状態で、該繊維分子中の反応性官能基に、該官能基との反応性官能基を有するキレート形成性化合物を反応させ、該繊維分子にキレート形成性官能基を導入することを特徴とするキレート形成性フィルターの製法。

18. 上記繊維分子に、架橋剤を介してキレート形成性化合物を反応させる請求の範囲第17項に記載のキレート形成性フィルターの製法。

19. キレート形成性化合物として、下記一般式(2)で示されるアミン化合物を使用する請求の範囲第17または18項に記載のキレート形成性フィルターの製法。

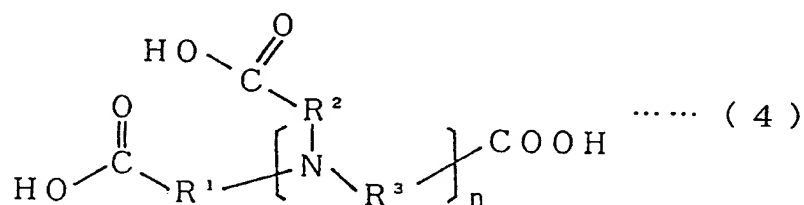


[式中、GおよびRは上記と同じ意味を表わす]

20. 前記一般式(2)で示されるアミン化合物が、D-

グルカミン、N-メチル-D-グルカミンおよびジヒドロキシプロピルアミンよりなる群から選択される少なくとも1種である請求の範囲第19項に記載のキレート形成性フィルターの製法。

21. キレート形成性化合物として、下記一般式(4)で示されるポリカルボン酸の酸無水物を使用する請求の範囲第17または18項に記載のキレート形成性フィルターの製法。



(式中、 R^1 , R^2 , R^3 は低級アルキレン基、 n は1～4の整数を表わす)。

22. 前記一般式(4)で示されるポリカルボン酸の酸無水物が、ニトリロ三酢酸無水物、エチレンジアミン四酢酸二無水物、ジエチレントリアミン五酢酸二無水物よりなる群から選択される少なくとも1種である請求の範囲第21項に記載のキレート形成性フィルターの製法。

23. 分子中に酸無水物との反応性官能基を有する繊維を使用し、該繊維分子に、架橋剤として反応性2重結合を有する酸無水物を反応させた後、キレート形成性化合物を反応させる請求の範囲第17項に記載のキレート形成性フィルターの製法。

24. キレート形成性化合物として、分子中にアミノ基、イミノ基、チオール基よりなる群から選択される少なくとも1つの基とカルボキシル基とを有する化合物を使用する請求

イミノ基、チオール基よりなる群から選択される少なくとも1つの基とカルボキシル基とを有する化合物を使用する請求の範囲第23に記載のキレート形成性フィルターの製法。

25. 分子中にアミノ基、イミノ基、チオール基よりなる群から選択される少なくとも1つの基とカルボキシル基とを有する化合物として、アミノ酸、イミノ二酢酸、イミノ二こはく酸、エチレンジアミン二酢酸、エチレンジアミン三酢酸、エチレンジアミン二こはく酸、チオグコール酸、チオリンゴ酸、チオサリチル酸、メルカプトプロピオン酸よりなる群から選択される少なくとも1種を使用する請求の範囲第24項に記載のキレート形成性フィルターの製法。

26. 前記キレート形成性官能基の下記式によって求められる導入量を10重量%以上とする請求の範囲第17～25項のいずれかに記載のキレート形成性フィルターの製法。

導入量(重量%) =

[(反応後の繊維重量 - 反応前の繊維重量)

／反応前の繊維重量] × 100

27. 繊維として、天然繊維、再生繊維および合成繊維よりなる群から選択される少なくとも1種を使用する請求の範囲第17～26項のいずれかに記載のキレート形成性フィルターの製法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/02052

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁶ B01D39/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁶ B01D39/14, B01J45/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-1999
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-1999	Jitsuyo Shinan Keisai Koho	1996-1999

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 49-63060, A (Teijin Ltd.), 19 June, 1974 (19. 06. 74),	1, 6, 11, 14-18, 27
Y	Page 5, lower right column, line 7 to page 7, upper left column, line 18 (Family: none)	2-5, 7-10, 12, 13, 19-26
X	JP, 61-164614, A (Yuasa Battery Co., Ltd.), 25 July, 1986 (25. 07. 86),	1, 6, 11, 14-16
Y	Claims (Family: none)	2-5, 7-10, 12, 13, 17-27
Y	JP, 57-197040, A (Unitika Ltd.), 3 December, 1982 (03. 12. 82), Claims (Family: none)	2-4, 7, 10, 12, 13, 19, 20, 23-26
Y	JP, 60-137820, A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 22 July, 1985 (22. 07. 85), Page 2, upper left column, line 11 to lower right column, line 17 (Family: none)	5, 8-10, 12, 13 21-26

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not
considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is
cited to establish the publication date of another citation or other
special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other
means
"P" document published prior to the international filing date but later than
the priority date claimed

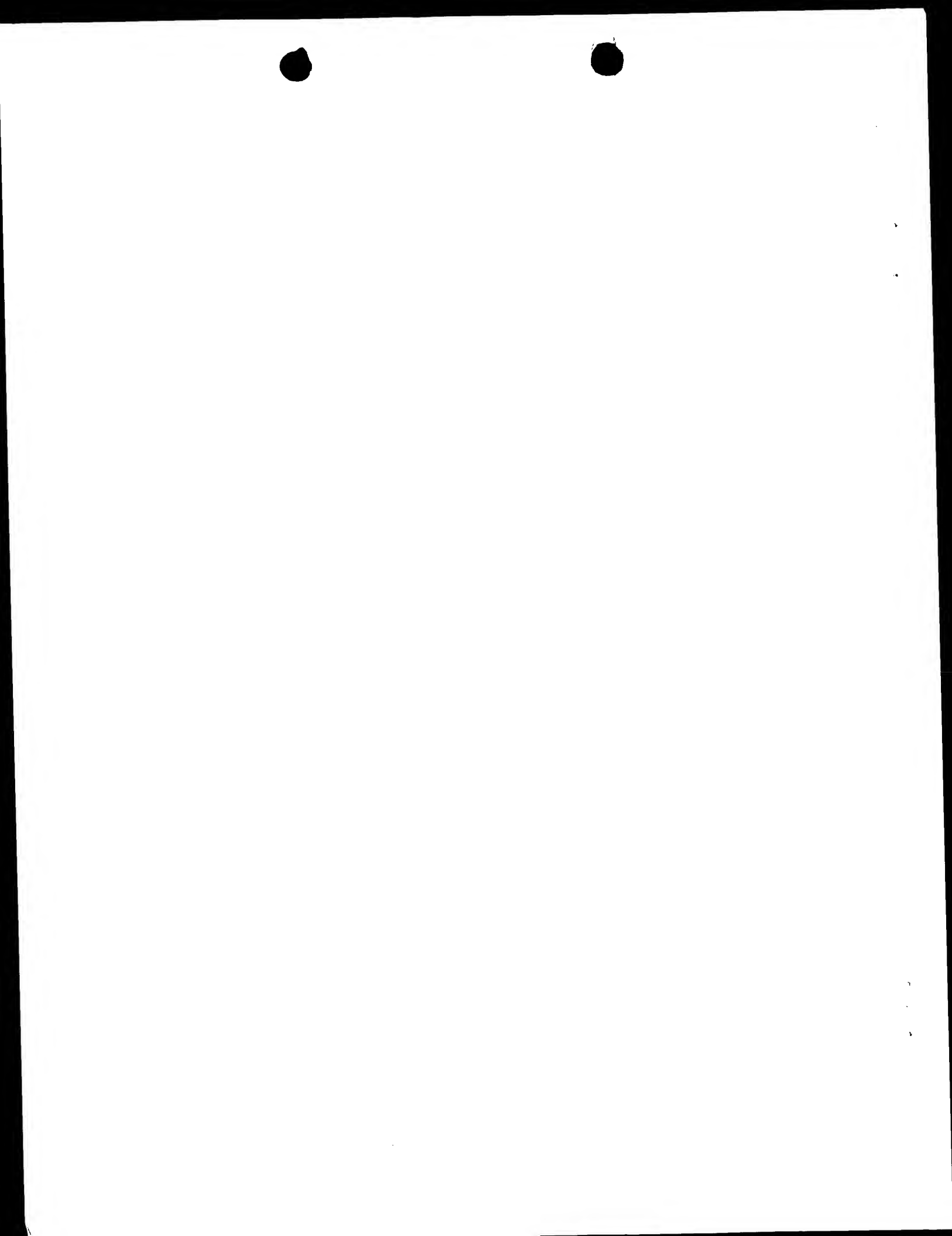
"T" later document published after the international filing date or priority
date and not in conflict with the application but cited to understand
the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be
considered novel or cannot be considered to involve an inventive step
when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be
considered to involve an inventive step when the document is
combined with one or more other such documents, such combination
being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
28 June, 1999 (28. 06. 99)Date of mailing of the international search report
6 July, 1999 (06. 07. 99)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.



国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 99/02052

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁶ B01D 39/14

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁶ B01D 39/14, B01J 45/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996
 日本国公開実用新案公報 1971-1999
 日本国登録実用新案公報 1994-1999
 日本国実用新案掲載公報 1996-1999

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP, 49-63060, A (帝人株式会社), 19. 6月. 1974 (19. 06. 74), 第5頁右下 欄第7行-第6頁左上欄第18行 (ファミリーなし)	1, 6, 11, 14-18 27 2-5, 7-10. 12. 13, 19-26
X Y	JP, 61-164614, A (湯浅電池株式会社), 25. 7月. 1986 (25. 07. 86), 特許 請求の範囲 (ファミリーなし)	1, 6, 11, 14-16 2-5, 7-10, 12, 13, 17-27
Y	JP, 57-197040, A (エチカ株式会社), 3. 12月. 1982 (03. 12. 82), 特許請求 の範囲 (ファミリーなし)	2-4, 7, 10, 12, 13, 19, 20, 23-26

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

28. 06. 99

国際調査報告の発送日

06.07.99

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

森 健一

4Q

9263

電話番号 03-3581-1101 内線 3467

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP, 60-137820, A (旭化成工業株式会社), 22. 7月. 1985 (22. 07. 85), 第 2 頁左上欄第11行-同頁右下欄第17行 (ファミリーなし)	5, 8-10, 12, 13 21-26